



⑧ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 101 25 158 A 1

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 F 10/10

C 08 F 8/46
B 01 F 17/52
B 01 F 3/08
C 10 L 1/18
C 10 L 1/22
C 10 M 145/02
C 10 M 149/02
C 10 M 173/00
C 08 G 65/28

⑪ Aktenzeichen: 101 25 158.0
⑫ Anmeldetag: 22. 5. 2001
⑬ Offenlegungstag: 5. 12. 2002

DE 101 25 158 A 1

⑥ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦ Verteiler:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑧ Erfinder:
Hüffer, Stephan, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Schwab, Peter, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Schürmann, Gregor, Dr., 68723 Schwetzingen, DE;
Rath, Hans Peter, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Mach,
Helmut, Dr., 69115 Heidelberg, DE; Schauß, Eckard,
Dr., 67259 Heuchelheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

④ Nieder- und hochmolekulare Emulgatoren, insbesondere auf Basis von Polyisobutylen, sowie deren Mischungen

⑤ Die Erfindung betrifft nieder- und hochmolekulare Di-blockemulgatoren, insbesondere auf Basis von Polyisobutylene, der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) sowie deren Mischungen,

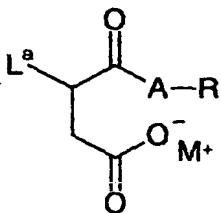
und gegebenenfalls nicht-benachbare -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre



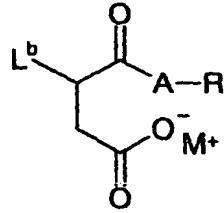
enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 , NH_3^+ oder $\text{C}(\text{H})\text{O}$ trägt und gegebenenfalls nicht-benachbare -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre



enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und der Anteil von $\text{A}-\text{R}$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 20 Gew.-% ...



(Ia)



(Ib)

wobei L^a eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 und L^b eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 ist,
-A- für -O-, -N(H)- oder -N(R^1)- steht,
 M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei NH_4^+ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,
R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere $\text{C}(\text{H})\text{O}$ -Gruppen trägt

DE 101 25 158 A 1

DE 101 25 158 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft nieder- und hochmolekulare Verbindungen, insbesondere auf Basis von Polyisobutylen, sowie deren Mischungen, welche als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind, Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sowie die Emulsionen selbst.

[0002] Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung solcher Verbindungen als Additive für Kraftstoffe und Schmierstoffe, sowie als korrosionsinhibierender Zusatz in wasserhaltigen Flüssigkeiten, sowie Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoff und Schmierstoffadditiv-Konzentrate und wasserhaltige Flüssigkeiten enthaltend die erfundungsgemäßen Verbindungen.

[0003] Aus dem Stand der Technik sind Verbindungen verschiedenen Typs mit Emulgereigenschaften bekannt. Unter anderem werden Derivate des mit einer Polyisobutyleneylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids in verschiedenen Anwendungen eingesetzt.

[0004] So beschreibt beispielsweise die US-A 4,225,447 Wasser-in-Öl-Emulsionen, welche als Schmiermittel eingesetzt werden und ein mit einer Alkylenylgruppe (wie einer Polyisobutyleneylgruppe) substituiertes Bernsteinsäureanhydrid, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 3000 g/mol, ein (Erd)Alkalimetallsalz einer mit einer Alkenylgruppe substituierten Bernsteinsäure oder ein mit einer Alkenylgruppe substituiertes Bernsteinsäureamid als Emulgator enthalten, gegebenenfalls in Kombination mit dem Salz einer Harzsäure.

[0005] Die EP-A 0 156 572 beschreibt die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen auf der Basis von mit Polyisobutyleneylgruppen substituierten Bernsteinsäurederivaten, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, mit einer anionischen Gruppe zur Herstellung von Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen. Als anionische Gruppen kommen Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat-, Sulfonat- und Carboxymethylgruppen in Betracht.

[0006] Die am 25. 1. 2000 eingereichte Deutsche Anmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen 100 03 105.6 beschreibt den Einsatz von alkoxylierten Polyisobutylenen als Emulgatoren in Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen. Diese alkoxylierten Polyisobutylen können durch die allgemeine Formel $R-(CH_2)_n-(O-A)_m-OH$ beschrieben werden. R ist dabei ein Polyisobutylene mit einer gewichtsmittleren Molmasse von 300 bis 2300, vorzugsweise 500 bis 2000. A ist ein Alkylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Zahl m ist eine Zahl von 1 bis 200, die so gewählt ist, daß das alkoxylierte Polyisobutylene 0,2 bis 1,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C_4 -Einheit, vorzugsweise 0,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C_4 -Einheit, enthält; n ist entweder 0 oder 1.

[0007] Die am 28. 7. 2000 eingereichte Deutsche Anmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen 100 36 956.1 beschreibt u. a. die Verwendung von Amiden der allgemeinen Formel $R^1R^2NR^3$ als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen, wobei R^3 für einen Acyrest einer Mono- oder Polycarbonsäure steht, und R^1 u. a. von einem Poly-1-Butylen, -2-Butylen oder iso-Butylen oder Gemischen davon abgeleitet und R^2 ein Polyalkylenpolyamin- oder ein Polyalkyleniminrest sein kann.

[0008] Die WO 00/15740 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die als Emulgatoren zwei über einen Linker wie Alkanolamin, Polyamin oder Polyol verknüpfte Bernsteinsäurederivate enthalten, die mit Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutyleneylgruppen substituiert sind, wobei in einem Ausführungsbeispiel das eine Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutyleneylgruppe mit 8 bis 25 C-Atomen und das andere Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutyleneylgruppe mit 50 bis 400 C-Atomen enthält.

[0009] Aus der GB-A 2,157,744 sind Bohrflüssigkeiten bekannt, die sowohl Ppropf- oder Blockcopolymere von Polycarbonsäuren und Polyethylenglykol, als auch Verbindungen enthalten, die aus einem mit einer Polyisobutyleneylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrid, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, und Polyolen, Polyaminen, Hydroxycarbonsäuren oder Aminoalkoholen hergestellt werden.

[0010] Die US 4,708,753 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die unter anderem als Emulgatoren Mono- oder Disalze von Bernsteinsäure mit Aminen oder Aminsalze von Bernsteinsäuremonoestern enthalten. Diese Salze entstehen durch Umsetzung von Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen oder Polyolen mit Bernsteinsäureanhydriden, die mit C_{20} - C_{50} -Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutyleneylgruppen substituiert sind. In den Beispielen werden nur die Salze von Bernsteinsäuren oder deren Monoestern beschrieben, die eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 950 bzw. 1700 tragen.

[0011] Reibungsvermindernde Additive für Kraft- und Schmierstoffe sind ebenso wie Emulgatoren bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

[0012] So beschreibt die US 5,858,029 reibungsvermindernde Additive für Kraft- und Schmierstoffe, wobei insbesondere Verbindungen der Formel $R^1(-OR^2)^n-NH(CO)-R^3-OH$ als reibungsvermindernde Additive verwendet werden, wobei R^1 für einen C_1 - bis C_{50} -Alkyrest, R^2 für einen C_1 - bis C_4 -Alkylenrest, a für eine ganze Zahl von 1 bis 12 und R^3 für C_1 - bis C_4 -Alkylen oder substituiertes Alkylen oder Cycloalkylen stehen. Zusätzlich können als Dispergiermittel mit Polyisobutyleneylgruppen substituierte Succinimide und als Tenside Polyalkylenamine wie Polyisobutyleneamine enthalten sein.

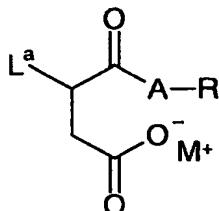
[0013] Die oben genannten, aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen weisen hinsichtlich Herstellung und/oder Produkteigenschaften verschiedene Nachteile auf. Bei einigen Verbindungen fallen bei der Synthese in unterschiedlicher Ausbeute Nebenprodukte an, die – wenn sie nicht entfernt werden – die Einstellung einer gleichbleibenden Viskosität des Emulgators erschweren können. Nachteile können sich auch bei der Herstellung von Emulsionen ergeben: häufig weisen die Emulsionen nur eine ungenügende Stabilität auf, so dass bei der Lagerung eine Phasentrennung auftritt. Die verwendeten Emulgatoren müssen deshalb in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, um die Ausbildung einer stabilen Emulsion zu ermöglichen.

[0014] Daher besteht ein Bedarf an Verbindungen, die als Emulgatoren eingesetzt werden können und die genannten Nachteile nicht aufweisen. Vor allem im Bereich der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen werden Emulgatoren benötigt, die relativ stabile Emulsionen erzeugen und zudem eine möglichst vollständige und weitgehend rückstandsreie Verbrennung des Kraftstoffs ermöglichen.

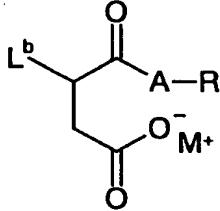
DE 101 25 158 A 1

[0015] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Verbindungen bereitzustellen, welche als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt werden können.

[0016] Die obige Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib)



(Ia)



(Ib)

5

10

15

wobei L^a für eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 steht, L^b für eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 steht, $-\text{A}-$ für $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{H})-$ oder $-\text{N}(\text{R}^1)-$ steht,

M^+ für H^+ , ein Alkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere $\text{C}(\text{H})\text{O}$ -Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte $-\text{O}-$ und/oder $-\text{N}(\text{H})-$ und/oder tertäre

20

25



enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 , NH_3^+ oder $\text{C}(\text{H})\text{O}$ trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte $-\text{O}-$ und/oder $-\text{N}(\text{H})-$ und/oder tertäre

30



enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und der Anteil von $\text{A}-\text{R}$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.

35

[0017] Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in denen der Anteil des hydrophilen Restes $\text{A}-\text{R}$ bei niedrigeren Werten wie 5,2 bis 15,2 Gew.-% liegt, sind an sich bekannt und werden in GB-A 2,157,744 und US 4,708,753 beschrieben. Es werden darin jedoch nicht die vorteilhaften Eigenschaften als Emulgator erkannt, die bei den erfundungsgemäßen Verbindungen mit einem $\text{A}-\text{R}$ -Anteil von ≥ 20 Gew.-% eintreten.

40

[0018] Die erfundungsgemäßen Verbindungen können sowohl einzeln als auch im Gemisch als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden. Es lassen sich stabilere Emulsionen erzeugen als bei Verwendung herkömmlicher Emulgatoren.

[0019] Insbesondere die Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) können als über einen Linker verknüpfte Diblockemulgatoren aufgefasst werden, wobei der lipophile Block L^a bzw. L^b über eine kovalente C-C-Bindung und der hydrophile Block R bzw. R^1 über eine Ester- oder Amidbindung an den Linker Bernsteinsäure geknüpft ist.

45

[0020] Bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in denen

– L^a für eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 950, insbesondere von 350 bis 650, steht, und/oder

50

– L^a für eine Polyisobutylenevlgruppe steht, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweist, und/oder

– der Anteil von $\text{A}-\text{R}$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-% beträgt, und/oder

55

– R aus $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}-]$, $[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{X}-]$ und/oder $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{X}-]$ -Einheiten aufgebaut ist, mit $\text{X} = \text{O}$ oder NH .

[0021] Bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib), in denen

– L^b für eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000 bis 12000, insbesondere von 2300 bis 5000 steht, und/oder

60

– L^b für eine Polyisobutylenevlgruppe steht, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweist, und/oder

65

– der Anteil von $\text{A}-\text{R}$ an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-% beträgt, und/oder

– R aus $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}-]$, $[-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{X}-]$ und/oder $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{X}-]$ -Einheiten aufgebaut ist, mit $\text{X} = \text{O}$ oder NH .

DE 101 25 158 A 1

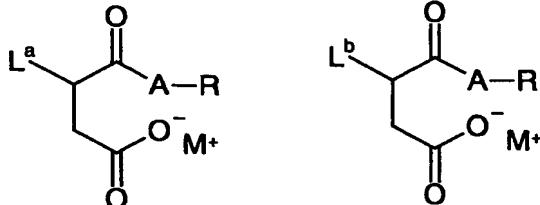
[0022] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib), in denen A = -O- und R ein monovalenter Rest eines Oligomeren oder Polymeren von Ethylen- und/oder Propylenoxid oder ein monovalenter Rest eines Blockcopolymeren von Ethylen- und Propylenoxid ist.

[0023] Besonders effektive Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in denen L^a für eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 950, insbesondere von 350 bis 650, steht, wobei diese Polyisobutylenevlgruppe gegebenenfalls eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, hat.

[0024] Es hat sich gezeigt, daß die Gesamtmenge an Emulgator zur Herstellung stabiler Emulsionen gesenkt werden kann, wenn

10 als Emulgator eine Mischung eingesetzt wird, enthaltend

(a) höchstens 99 Gew.-%, bevorzugt von 98 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 97 bis 85 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia),



25 (b) mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ib),
 wobei L^a eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 und L^b eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 ist,
 30 -A- für -O-, -N(H)- oder -N(R¹)- steht,
 M^+ für H⁺, ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH₄⁺ steht, wobei in NH₄⁺ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,
 R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂ oder NH₃⁺ und gegebenenfalls ein oder mehrere C(H)O-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht-benachharte -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre.



enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und R^1 für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH , NH_2 , NH_3^+ oder $\text{C}(\text{H})\text{O}$ trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte $-\text{O}-$ und/oder $-\text{N}(\text{H})-$ und/oder tertiäre



enthält, und wobei in den NH_2 - oder NH_3^+ -Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 10 Gew.-% beträgt und an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.

50 [0025] Effektive Emulgatormischungen werden nicht nur bei Einsatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) mit hydrophilen Anteilen von mindestens 20 Gew.-%, sondern auch bei Einsatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) mit hydrophilen Anteilen von mindestens 10 Gew.-% erhalten.

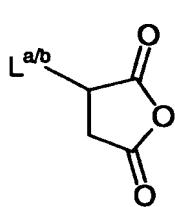
[0026] Bevorzugt sind erfundungsgemäße Mischungen, welche – neben mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) – höchstens 99 Gew.-%, bevorzugt von 98 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 97 bis 85 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) enthalten, in der L^a eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 950, insbesondere von 350 bis 650, ist und/oder der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-%, beträgt.

[0027] Bevorzugt sind auch erfundungsgemäße Mischungen, welche – neben mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) – mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) enthalten, in denen L^b eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 12000, insbesondere von 2300 bis 5000, ist und/oder der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, beträgt.

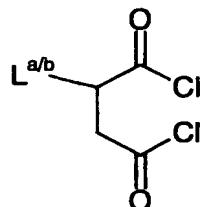
[0028] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib). Hierbei wird Polyisobutylen mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure, bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäuredichlorid, besonders bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid, zu Bernsteinsäurederivaten der allgemeinen Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) umgesetzt, wobei L^a eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 und L^b eine Polyisobutylene-

DE 101 25 158 A 1

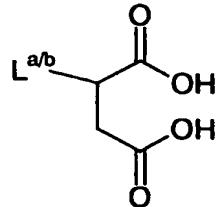
ylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 ist.



(IIa)



(IIb)



(IIc)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[0029] Die Umsetzung erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Verfahren und beispielsweise analog zu den in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A 195 19 042, DE-A 43 19 671 und DE-A 43 19 672 beschriebenen Verfahren zur Umsetzung von Polyisobutylenen mit Maleinsäureanhydrid.

[0030] Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n des entstandenen – mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten – Bernsteinsäureanhydridderivats kann über die Verseifungszahl [mg KOH/g Substanz] charakterisiert werden.

[0031] Die substituierten Bernsteinsäurederivate der allgemeinen Formel (IIa) und (IIb) werden anschließend nach dem Fachmann bekannten Verfahren mit polaren Reaktionspartnern ROH oder RR¹NH umgesetzt, wobei R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂ oder NH₃⁺ und gegebenenfalls ein oder mehrere C(H)O-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre



enthält, und wobei in den NH₂- oder NH₃⁺-Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und R¹ für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂, NH₃⁺ oder C(H)O trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre



enthält, und wobei in den NH₂- oder NH₃⁺-Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können.

[0032] Bei den Alkylresten, die die H-Atome ersetzen können, handelt es sich um C₁-C₄-Alkylreste.

[0033] Beispiele für geeignete polare Reaktionspartner ROH und RR¹NH sind Alkanolamine, Polyamine, Oligoalkohole, Polyoyle, Oligoalkylenglykole, Polyalkylenglykole sowie Kohlenhydrate und Zucker. Polare Reaktionspartner können ebenfalls Ethylenoxid und/oder Propylenoxid sein. Die Umsetzung mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, deren (Block)Copolymeren, Ethylenoxid oder Propylenoxid ist bevorzugt. Zur Herstellung von niedermolekularen Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) ist darüber hinaus auch die Umsetzung mit Alkanolaminen wie Di-/Triethanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan und deren Salzen, Oligoalkoholen wie Sorbit und Pentaerithrit bzw. Kohlenhydraten und Zuckern bevorzugt. Besonders bevorzugt für die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) ist die Umsetzung mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Cholin, Zuckern und Polyethylenglykol.

[0034] Die Menge des polaren Reaktionspartners wird so gewählt, daß der Anteil des hydrophilen Restes A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-%, beträgt. Auch Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia), in denen der hydrophile Anteil 10 bis 20 Gew.-% liegt, lassen sich nach den geschilderten Verfahren herstellen. Das Umsetzungsverhältnis der substituierten Bernsteinsäurederivate (IIa), (IIb) bzw. (IIc) zu den Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen, Polyolen, Oligoalkylenglykolen oder Polyalkylenglykolen beträgt im allgemeinen 1 : (0,75 bis 2), bevorzugt 1 : (0,8 bis 1,2), besonders bevorzugt 1 : 1. Bei der Umsetzung mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid wird die Menge an Ethylen- und/oder Propylenoxid entsprechend der gewünschten Kettenlänge des hydrophilen Restes A-R gewählt.

[0035] Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib), in denen A = -O- und R ein monovalenter Rest eines Oligomeren oder Polymeren von Ethylen- und/oder Propylenoxid oder ein monovalenter Rest eines Blockcopolymeren von Ethylen- und Propylenoxid ist, lassen sich sowohl durch Umsetzung von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder deren (Block)Copolymeren mit den substituierten Bernsteinsäurederivaten (IIa), (IIb) oder (IIc) erhalten, als auch durch Umsetzung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit den substituierten Bernsteinsäurederivaten (IIa), (IIb) oder (IIc).

[0036] Durch die Umsetzung der substituierten Bernsteinsäurederivate (IIa), (IIb) oder (IIc) mit den genannten polaren Reaktionspartnern werden Bernsteinsäurehalbestere oder -halbamide erhalten. Beim Einsatz von Alkanolaminen reagieren die Hydroxy- und/oder Aminogruppen, so daß im allgemeinen Gemische von Bernsteinsäurehalbestern und Bernsteinsäurehalbamiden erhalten werden. Wird Malein- oder Fumarsäuredichlorid als Ausgangsmaterial eingesetzt, so wird die nach den genannten Reaktionsschritten noch vorhandene CO(O)Cl-Gruppe zur CO₂H-Gruppe hydrolysiert. Die vorhandene freie CO₂H-Gruppe in den Bernsteinsäurehalbestern und -halbamiden kann anschließend mit NH₃, Aminen, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen zu den entsprechenden Amin-, Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Salzen umgesetzt werden. Bei diesen Salzen handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib), in denen M⁺ für ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH₄⁺ steht, wobei in NH₄⁺ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können. Geeignete Amine für die Salzbildung sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die lineare C₁-C₄- oder verzweigte C₃-C₆-Alkylgruppen tragen. Diese Alkylgruppen können auch mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert sein. Beispiele für geeignete Alkylamine sind Diethylamin, Diisopropylamin, Trimethylamin, Mono-,

DE 101 25 158 A 1

Di- und Triethanolamin und Tris(hydroxymethyl)aminomethan.

[0037] Im allgemeinen werden zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000, bevorzugt von 350 bis 950, besonders bevorzugt von 350 bis 650, eingesetzt.

5 [0038] Zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) werden im allgemeinen Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000, bevorzugt von 2000 bis 12000, besonders bevorzugt von 2300 bis 5000, eingesetzt.

10 [0039] Von den Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen haben. Darunter versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen Anteil an Vinylidengruppen von ≥ 70 Mol-%, bevorzugt von ≥ 80 Mol-%, besonders bevorzugt von ≥ 85 Mol-%.

15 [0040] Besonders bevorzugt werden solche Polyisobutylene eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n in den oben genannten Bereichen, einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen und eine einheitliche Polymergerüststruktur haben. Darunter werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyisobutylene verstanden, die zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Isobutyleneinheiten aufgebaut sind.

20 [0041] Ganz besonders bevorzugt sind Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, einem hohen Gehalt an Vinylidengruppen und einheitlicher Gerüststruktur, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten M_w/M_n aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w und zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n .

25 [0042] Polyisobutylene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, die im wesentlichen aus Isobutyleneinheiten aufgebaut sind und einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen aufweisen, sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Glissopal® von der BASF AG erhältlich, wie Glissopal® 1000 mit einem M_n von 1000, Glissopal® V 33 mit einem M_n von 550 und Glissopal® 2300 mit einem M_n von 2300.

30 [0043] Beispiele für geeignete Alkanolamine, Polyamine, Oligoalkohole, Polyole und Polyalkylenglykole, die zur Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen verwendet werden können, sind in der WO 00/15740 beschrieben.

35 [0044] Beispiele für Alkanolamine sind Monoethanolamin, Diethanolamin, 2-Amino-1-butanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, N-(2-Hydroxypropyl)-N'-(2-aminoethyl)piperazin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, 2-Amino-1-butanol, β -(2-Hydroxyethoxy)ethylamin, Glucamin, Glucosamin, 4-Amino-3-hydroxy-3-methyl-1-butene, N-(3-Aminopropyl)-4-(2-hydroxyethyl)piperidin, 2-Amino-6-methyl-6-heptanol, 5-Amino-1-pentanol, N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-diaminopropan, 1,3-Diamino-2-hydroxypropan, N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, N-(2-Hydroxyethoxyethyl)ethylendiamin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, monohydroxypropyl-substituiertes Diethylentriamin, dihydroxypropyl-substituiertes Tetraethylpentamin und N-(3-Hydroxybutyl)tetramethylendiamin.

40 [0045] Es können auch die Salze der genannten Alkanolamine eingesetzt werden. In diesen Salzen können gegebenenfalls ein oder mehrere der an N-Atome gebundenen H-Atome durch lineare C₁-C₆-Alkyl- oder verzweigte C₃-C₆-Alkylgruppen ersetzt sein. Beispielhaft sei Cholin erwähnt.

45 [0046] Beispiele für geeignete Polyamine sind Polyalkylenpolyamine wie Polymethylenpolyamine, Polyethylenpolyamine, Polypropylenpolyamine, Polybutylenpolyamine und Polypentylenpolyamine; siehe auch "Ethylene Amines" in Kirk Othmer's "Encyclopedia of Chemical Technology", 2te Auflage, Band 7, S. 22-37, Interscience Publishers, New York 1965.

50 [0047] Beispiele für geeignete Oligoalkohole und Polyole sind 1,2-Butandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, 2,3-Hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, (Mono-, Di-)Pentaerythritol, 1,7- und 2,4-Heptandiol, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- und 2,3,4-Hexantriol, 1,2,3- und 1,2,4-Butantriol, 2,2,6,6-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexanol, 1,10-Decandiol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-propandiol, Sorbit, Mannit und Inosit. Ferner sind auch C₅- und C₆-Zucker wie Glucose und Fructose geeignet.

55 [0048] Beispiele für (Oligo)Alkylenglykole sind (Tri-, Tetra-, Penta, Hexa-)Ethylenglykol, (Tri-, Tetra-, Penta, Hexa-)Propylenglykol und (Tri-, Tetra-, Penta, Hexa-)Butylenglykol.

60 [0049] Beispiele für Polyalkylenglykole sind Polytetrahydrofuran, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol. Bevorzugte Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykol und Polypropylenglykol. Besonders bevorzugt werden Polyethylenglykol und Polypropylenglykol und deren Blockcopolymeren eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000, bevorzugt von 300 bis 2000, besonders bevorzugt von 500 bis 1500, aufweisen.

65 [0050] Solche Polyethylenglykole sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Pluriol® E von der BASF AG erhältlich, wie Pluriol® E 300 mit einem M_n von 300, Pluriol® E 600 mit einem M_n von 600, Pluriol® E 4000 mit einem M_n von 4000 und Pluriol® E 5000 mit einem M_n von 5000. Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Blockcopolymeren sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Pluronic® PE von der BASF AG erhältlich, wie Pluronic® PE 3500 mit einem M_n von 1900 und einem Ethylenoxidanteil von 50 Gew.-%.

70 [0051] Werden die erfundungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfundungsgemäßen Mischungen in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt, so lassen sich stabile Vesikel erzeugen. Dies kann beispielsweise durch Einwirkung von Ultraschall erfolgen. Die erfundungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfundungsgemäßen Mischungen sind zudem in vielfältiger Weise anwendbar, z. B. als Additive in Kraftstoffen und Schmierstoffen, als korrosionsinhibierender Zusatz in wasserhaltigen Flüssigkeiten sowie als Dispergatoren für anorganische und organische Feststoffdispersionen. Die erfundungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfundungsgemäßen Mischungen lassen sich zudem als Tenside für Wasch- und Reinigungsformulierungen einsetzen. Zur Stabilisierung von anorganischen und organischen Feststoffdispersionen sind besonders die hochmolekularen Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) geeignet, die einen monovalenten Rest eines Polyethylenglykols als hydrophilen Block enthalten.

75 [0052] Die erfundungsgemäßen Verbindungen und/oder erfundungsgemäßen Mischungen eignen sich auch als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen, bei denen die Öl-Phase von einem pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Öl

DE 101 25 158 A 1

oder Fett gebildet wird. Derartige Emulsionen werden im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich verwendet. Beispiele für solche Öle oder Fette sind Triglyceride und Glykolester der Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure.

[0053] Besonders vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt, bei denen die Öl-Phase von einem Kraftstoff, leichtem oder schwerem Heizöl gebildet wird. Es können alle gängigen Kraftstoffarten eingesetzt werden, beispielsweise Dieselkraftstoff, Ottokraftstoff und Kerosin. Bevorzugt wird Dieselkraftstoff verwendet. 5

[0054] Generell ist eine Aufreinigung der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihrer Zwischenprodukte nicht notwendig; lediglich bei bestimmten Anwendungen, beispielsweise bei Verwendung dieser Verbindungen als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich, kann gegebenenfalls eine Aufreinigung nötig sein. 10

[0055] Die Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen und/oder erfindungsgemäßer Mischungen als Emulgatoren bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen ist ebenso Gegenstand der Erfindung wie die Wasser-in-Öl-Emulsionen selbst. Erfindungsgemäße Wasser-in-Öl-Emulsionen enthalten im allgemeinen 95 bis 60 Gew.-% Öl, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung und/oder einer erfindungsgemäßen Mischung. 15

[0056] Erfindungsgemäße Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen können auch einen oder mehrere C₁-C₄-Alkohole und/oder Monoethylenglykol, insbesondere Monoethylenglykol, enthalten. Die verwendete Menge an C₁-C₄-Alkohol und/oder Monoethylenglykol liegt bei Werten von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser. Durch die Zugabe von einem oder mehreren C₁-C₄-Alkoholen und/oder Monoethylenglykol kann beispielsweise der Temperaturbereich, in dem die Emulsion stabil ist, verbreitert werden. 20

[0057] Die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen weisen eine hohe Stabilität sowie einen guten Wirkungsgrad bei der Verbrennung auf. Es lassen sich weiterhin gute Abgaswerte erhalten, wobei, insbesondere bei Dieselmotoren, die Emission von Ruß und NO_x signifikant vermindert wird. Es läßt sich eine weitgehend vollständige und rückstandsfreie Verbrennung ohne Ablagerungen auf den Baugruppen des Verbrennungsapparates, beispielsweise Einspritzdüsen, Kolben, Ringnuten, Ventilen und Zylinderkopf, erreichen. 25

[0058] Die Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung können neben den oben erwähnten Bestandteilen noch weitere Komponenten aufweisen. Dies sind zum Beispiel weitere Emulgatoren wie Natriumlaurylsulfat, quaternäre Ammoniumsalze wie Ammoniumnitrat, Alkylglykoside, Lecithine, Polyethylenglykolether und -ester, Sorbitanoleate, -stearate und -ricinolate, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wie die Pluronic®-Typen der BASF AG. Bevorzugt werden als weitere Emulgatoren Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, beispielsweise Octyl- und Nonylphenolethoxylate, verwendet. 30

[0059] Bevorzugt wird für die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen eine Kombination aus einem oder mehreren der oben genannten weiteren Emulgatoren zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder deren Mischungen verwendet. 35

[0060] Werden diese weiteren Emulgatoren eingesetzt, so geschieht dies in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Menge dieses weiteren Emulgators wird dabei so gewählt, daß die Gesamtmenge an Emulgator die für die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder deren Mischungen alleine angegebene Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% nicht überschreitet. 40

[0061] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen mit dem Öl, dem Wasser und den weiteren, optional verwendbaren Komponenten vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert. Beispielsweise kann die Emulgierung in einem Rotormischer, per Mischdüse oder per Ultraschallsonde erfolgen. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Mischdüse des Typs verwendet wurde, wie sie in der Deutschen Anmeldung, Aktenzeichen: 198 56 604 der Anmelderin vom 08. 12. 1998 offenbart wird. Wasser-in-Öl-Emulsionen für den Kosmetikbereich lassen sich ebenso herstellen wie Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen. 45

[0062] Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen weisen neben ihren oberflächenaktiven, grenzflächenaktiven und emulgierenden Eigenschaften auch eine schmierfähigkeitsverbessernde und korrosionsinhibierende Wirkung auf. Zudem verbessern sie das Verschleißschutzverhalten von Flüssigkeiten. Daher werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen als Additive für Schmierstoffe, Kraftstoffe und wasserhaltige Flüssigkeiten wie Kühlflüssigkeiten oder Bohr- und Schneidflüssigkeiten verwendet. Diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. 50

[0063] Den Kraftstoffen und Schmierstoffen können die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen direkt – zusammen mit anderen Komponenten – zugegeben werden. Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen zuerst mit anderen Komponenten zu Kraftstoff bzw. Schmierstoffadditivkonzentraten vermischt werden. Diese erfindungsgemäßen Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditivkonzentrate können unverdünnt oder verdünnt mit einem oder mehreren Lösungsmitteln oder Trägerölen den Kraftstoffen oder Schmierstoffen zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe in verdünnter Form. 55

[0064] Die Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, sowie wasserhaltige Flüssigkeiten, die die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen enthalten, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung und sollen im folgenden näher erläutert werden. 60

[0065] Erfindungsgemäße Kraftstoffe enthalten im allgemeinen – neben üblichen Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung und/oder eine erfindungsgemäße Mischung in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 20 bis 2000 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge. 65

[0066] Erfindungsgemäße Schmierstoffe enthalten im allgemeinen zwischen 90 und 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 95 und 99,5 Gew.-%, eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffes und zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung und/oder einer erfindungsgemäßen Mi-

DE 101 25 158 A 1

schung, bezogen auf die Gesamtmenge.

[0067] Erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate enthalten – neben üblichen Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung und/oder eine erfindungsgemäße Mischung in Anteilen von 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.

5 [0068] Übliche Komponenten für Kraftstoffe bzw. Kraftstoffadditiv-Konzentrate sind beispielsweise Additive mit Detergentswirkung, wie sie in der Deutschen Anmeldung der Anmelderin, Aktenzeichen 100 36 956.1, vom 28. 7. 2000 (Seite 14 ff.), in der Deutschen Anmeldung der Anmelderin, Aktenzeichen 100 03 105.6, vom 25. 1. 2000 und in der PCT-Anmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen PCT/EP/01/00496 beschrieben sind. Die dort genannten Additive und weitere dort beschriebene Kraftstoffadditive mit polaren Gruppierungen sind Bestandteil der vorliegenden Anmeldung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

10 [0069] In den erfindungsgemäßen Kraftstoffen und Kraftstoffadditiv-Konzentraten können auch Kraftstoffadditive enthalten sein, wie sie beispielsweise beschrieben sind in den europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 277 345, 0 356 725, 0 476 485, 0 484 736, 0 539 821, 0 543 225, 0 548 617, 0 561 214, 0 567 810, 0 568 873, den deutschen Patentanmeldungen DE-A 39 42 860, 43 09 074, 43 09 271, 43 13 088, 44 12 489, 44 25 834, 195 25 938, 196 06 845, 15 196 06 846, 196 15 404, 196 06 844, 196 16 569, 196 18 270, 196 14 349, sowie der WO-A 96/03479.

15 [0070] Weitere übliche Komponenten sind beispielsweise weitere korrosionsinhibierende Zusätze, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatikmittel, metallorganische Verbindungen, Verschleißschutz-Additive, Farbstoffe und Cetanzahl-Verbesserer, Flow-Improver, Biozide wie Glutardialdehyd oder Glyoxal. Die Biozide werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

20 [0071] Beispiele für weitere korrosionsinhibierende Zusätze sind solche auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz.

[0072] Beispiele für Stabilisatoren sind solche auf Basis von Aminen wie p-Phenyldiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure.

25 [0073] Beispiele für metallorganische Verbindungen sind Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl.

[0074] Beispiele für Cetanzahl-Verbesserer sind organische C₂-C₁₀-Niträte wie 2-Ethylhexylnitrat, sowie anorganische Cetanzahl-Verbesserer für die wäßrige Phase wie Ammoniumnitrat. Bevorzugt werden 2-Ethylhexylnitrat und Ammoniumnitrat eingesetzt. Die Cetanzahl-Verbesserer werden üblicherweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

30 [0075] Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Kraftstoff und Schmierstoffadditivkonzentrate kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha, Isododecan, Mihagol (ein technisches Gemisch von C₁₀-C₁₂-Paraffinen), die Kraft- und Schmierstoffe selbst sowie Trägeröle in Betracht.

35 [0076] Trägeröle, die ebenfalls zur Verdünnung der Kraftstoff und Schmierstoffadditivkonzentrate dienen, sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 100 bis 500", sowie synthetische Trägeröle auf Basis von Polyolefinen, (Poly)Esteren, (Alkylphenol-gestarteten) Polyethern, (aliphatischen) (Alkylphenol-gestarteten) Polyetheraminen, und Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole. Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind solche auf Basis von Polyolefinen, bevorzugt auf Basis von Polyisobutylen sowie von Poly- α -olefinen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 1800. Auch Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polybutenoxide und deren Mischungen sind geeignete Trägeröle.

40 Weitere geeignete Trägeröle und Trägerölgemische sind beispielsweise beschrieben in den Druckschriften DE-A 38 38 918, DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, US 4,877,416 und EP-A 0 452 328.

[0077] Erfindungsgemäße wasserhaltige Flüssigkeiten enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen korrosionsinhibierenden Zusätzen, im allgemeinen in einem Anteil von etwa 1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtmenge.

45 [0078] Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

50

Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib)

[0079] Die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen findet sich in Tabelle 1.

[0080] Als Polyisobutylen wurde Glissopal[®] der BASF AG mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 380 bis 8400, einem Anteil an Vinylidenendgruppen von > 70 Mol.-%, einer Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,15 bis 1,8 und einer Polyrnergerüststruktur mit mehr als 85% Isobutylen-Einheiten verwendet. Dieses Polyisobutylen diente als Ausgangsmaterial für die Synthese von mit einer Polyisobutylenyl-Gruppe substituiertem Bernsteinsäureanhydrid (PIBSA; = polyisobutylene succinic anhydride).

[0081] Als Polyethylenglykol wurde Plurio[®] E der BASF AG mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000 eingesetzt. Als Polyethylen-/Polypropylenglykol-Blockcopolymer wurde Pluronic[®] PE 3500 der BASF AG mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1900 und einem Ethylenoxidanteil von 50 Gew.-% eingesetzt.

[0082] Als Lösungsmittel wurden Heptan, Mihagol, ein Gemisch von C₁₀-C₁₂-Paraffinen der Firma Wintershall, sowie Solvesso[®] 150, ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe, der ExxonMobil Chemical eingesetzt.

[0083] Als Ionenaustauscher wurde der unter dem Namen Ambossol[®] kommerziell erhältliche der Firma Clariant eingesetzt.

[0084] Die Maleinierung der Polyisobutylen zu den entsprechenden Bernsteinsäureanhydriden erfolgte nach an sich bekannten Methoden und ist zum Beispiel in der DE-A 195 19 042, der DE-A 43 19 671 und der DE-A 43 19 672 beschrieben.

DE 101 25 158 A 1

[0085] Die erhaltenen Verbindungen wurden über die Säurezahl, die OH-Zahl, die Viskosität und/oder die IR-Spektren charakterisiert. Die OH-Zahl wurde bei Verwendung hochsiedender Lösungsmittel lösungsmittelbereinigt bestimmt, d. h. daß die OH-Zahl der Verbindungen im jeweiligen Lösungsmittel gemessen und dann auf die Reinsubstanz extrapoliert wurde. Bei niedrigsiedenderen Lösungsmitteln wie Heptan wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt, und die OH-Zahl von der Reinsubstanz bestimmt. 5

[0086] Die Bestimmung der Viskositäten erfolgte stets gemäß DIN 51562. 10

Tabelle 1

Zusammensetzung der Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib)

Verbindung	Glissopal® M_n	M_w/M_n	Verseifungszahl von PIBSA	Polarer Reaktionspartner	
A	550	1,23	148	(HO-CH ₂ -CH ₂ -) ₂ NH	15
B	550	1,23	148	(HO-CH ₂) ₃ CNH ₂	
C	750	1,31	120	D-Sorbit	20
D	380	1,15	210	Pluriol®E 300	
E	550	1,23	147	Pluriol®E 300 und (HO-CH ₂ -CH ₂ -) ₂ NH	25
F	1000	1,31	95	Pluriol®E 600	
G	2300	1,52	40	Pluriol®E 1500	30
H	5200	1,38	18,3	Pluriol®E 4000	
I	8400	1,45	12,0	Pluriol®E 5000	
J	1000	1,31	95	(HO-CH ₂ -CH ₂ -) ₂ NH	35
K	1000	1,31	95	Pluronic® PE 3500	
L	550	1,31	148	Cholin	
M	1000	1,31	95	Monoethylenglykol	40
	2300	1,52	40		

Herstellung der Verbindung A

[0087] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 250 g PIBSA 550 befüllt und auf 90°C erwärmt. 67 g Diethanolamin werden via Tropftrichter binnen 5 Minuten dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Nach 2 Stunden bei 170°C wird das braune Reaktionsprodukt bei 100°C filtriert. 45

Herstellung der Verbindung B

[0088] Ein 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 525 g PIBSA 550, 650 g Solvesso® 150 und 175 g Trihydroxymethylaminomethan (TRIS) befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 130°C bzw. 170°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; die Reaktionsdauer beträgt 3 Stunden. Die OH-Zahl wurde lösungsmittelbereinigt zu 250 bestimmt. 50

Herstellung der Verbindung C

[0089] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Destillationsbrücke und Thermoelement wird mit 310 g PIBSA 750 und 60 g D-Sorbit befüllt. Das Gemisch wird stufenweise auf 160°C bzw. 220°C erwärmt. Freigesetztes Wasser wird per Stickstoffstrom entfernt; nach 3 Stunden bei 220°C wird mit 200 g Mihagol verdünnt und heiß filtriert. Man erhält eine gelbe, zähviskose Produktlösung (65%). 60

Herstellung der Verbindung D

[0090] Ein 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 350 g Pluriol® E 300 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter werden bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 650 g PIBSA 380 in 350 g Heptan dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Heptan wird 65

DE 101 25 158 A 1

dabei bei reduziertem Druck (350 mbar) abdestilliert. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man ein gelbes Produkt mit einer Viskosität von 105 mm²/s (100°C); OH-Zahl: 70, Säure-Zahl: 73; IR: intensive Bande bei 1735 cm⁻¹ (Ester).

Herstellung der Verbindung E

5 [0091] Ein 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 300 g Pluriol® E 300 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter werden bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 750 g PIBSA 550 in 450 g Heptan dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Heptan wird dabei bei reduziertem Druck (350 mbar) abdestilliert. Nach 3 Stunden bei 140°C werden bei 95°C portionsweise 105 g 10 Diethanolamin zugegeben. Nach weiteren 20 Minuten bei 95°C wird das orangebraune Produkt heiß filtriert. OH-Zahl: 55; IR: intensive Bande bei 1736 cm⁻¹ (Ester).

Herstellung der Verbindung F

15 [0092] Ein 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 400 g Pluriol® E 600 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter wird bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 790 g PIBSA 1000 in 450 g Heptan dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Heptan wird dabei unter reduziertem Druck (350 mbar) abdestilliert. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man ein gelbes Produkt mit einer Viskosität von 1650 mm²/s (100°C). OH-Zahl: 43; SZ: 40; IR: intensive Bande bei 1734 cm⁻¹ (Ester).

20 [0093] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 150 g Pluriol® E 1500 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter wird bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 250 g PIBSA 2300 in 300 g Mihagol dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man eine gelbe, hochviskose Produktlösung. Viskosität 1750 mm²/s, 100°C; OH-Zahl: 9; SZ: 8,1; IR: Bande bei 1736 cm⁻¹.

Herstellung der Verbindung H

30 [0094] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 150 g Pluriol® E 4000 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter wird bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 250 g PIBSA 5200 in 300 g Mihagol dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man eine beigefarbenes Wachs. OH-Zahl: 4,3; SZ: 3,5; IR: Bande bei 1736 cm⁻¹ (Ester).

35 [0095] Die Synthese erfolgt analog der Synthese der Verbindung H aus PIBSA (Basis: reaktives PIB 8400; M_w/M_n = 1,45) und Pluriol® E 5000. Das Produkt wird als cremefarbenes Wachs (60%ig in Mihagol) isoliert; IR: 1737 cm⁻¹.

40 [0096] Die Synthese erfolgt analog der Synthese der Verbindung A aus PIBSA 1000 (Basis: reaktives PIB 1000; M_w/M_n = 1,31) und Diethanolamin (siehe auch US 4,708,753). Das Produkt wird als braune, hochviskose Flüssigkeit isoliert, und hat einen geringeren hydrophilen Anteil A-R als Verbindung A.

Herstellung der Verbindung K

50 [0097] Die Synthese erfolgt analog der Synthese der Verbindung F aus PIBSA 1000 (Basis: reaktives PIB 1000; M_w/M_n = 1,31) und Pluronic® PE 3500. Das Produkt wird als orangefarbige, hochviskose Flüssigkeit isoliert. Viskosität: 2100 mm²/s; 100°C.

Herstellung der Verbindung L

55 [0098] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 75 g einer 45%-igen methanolischen Lösung von Cholin der Firma Fluka und 150 g Mihagol befüllt. Methanol wird anschließend bei 50°C und reduziertem Druck (50 mbar) entfernt (45 Minuten). Zu dieser Suspension dosiert man 200 g PIBSA 550 und erwärmt innerhalb von 15 Minuten auf 90°C. Nach 60 Minuten wird auf 170°C erhöht und weitere zwei Stunden gerührt. Das braune Reaktionsprodukt wird bei 100°C filtriert.

60 [0099] Ein 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 300 g PIBSA 2300, 200 g PIBSA 1000 sowie 200 g Mihagol befüllt und auf 95°C erwärmt. Bei 95°C werden 17,2 g Ethylenglykol dosiert. Das Gemisch wird auf 130°C erwärmt und bei dieser Temperatur drei Stunden gerührt. Das braune Reaktionsprodukt wird bei 100°C filtriert.

[0100] Der Emulgator des Vergleichsbeispiels 2 wurde dem Prinzip der WO 00/15740 nach Beispiel C-1, S. 34, hergestellt.

DE 101 25 158 A 1

Herstellung der Verbindung N für Vergleichsbeispiel 3

[0101] (Die Herstellung erfolgt analog zu Verbindung F. Verbindung F enthält jedoch einen Anteil A-R von 35,3%, während in Verbindung N der hydrophile Anteil A-R 15,4% beträgt.)

5

[0102] Ein 2 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Thermoelement wird mit 100 g Pluriol® E 200 befüllt und bei 90°C 30 Minuten im Vakuum entgast. Über einen Tropftrichter wird bei 80°C binnen 5 Minuten eine Lösung von 590 g PIBSA 1000 in 450 g Heptan dosiert. Das Gemisch wird stufenweise auf 110°C bzw. 140°C erwärmt. Heptan wird dabei unter reduziertem Druck (350 mbar) abdestilliert. Nach 3 Stunden bei 140°C erhält man ein bernsteinfarbenes Produkt mit einer Viskosität von 1450 mm²/s (100°C).

10

Beispiel 2

Herstellung der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen

[0103] Die Herstellung bzw. die Zusammensetzung der Kraftstoffgemische ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

15

[0104] Die hydrophilen bzw. wasserlöslichen Bestandteile wurden vorab in der wässrigen Phase gelöst, lipophile Komponenten im Dieselöl. Mit einem Ultra-Turrax® (Jahnke und Kunkel Laborgerät T25) wurden 500 g dieser Mischung mit 100 ml Wasser 15 min lang mit einer Umdrehungszahl von 24000/min homogenisiert. Die Herstellung der Emulsion im technischen Maßstab bzw. die motorischen Tests erfolgte analog der DE-A 198 56 604 der Anmelderin (angemeldet am 8.12.1998), mit einer dort beschriebenen Mischdüse. Der Druck im Mischapparat betrug bei einem Umsatz von (gesamt) 12 kg/h 50 bis 200 bar (vor der Blende), bevorzugt 120 bar.

20

[0105] In den Beispielen 1, 2, 6 und 7 wurden erfindungsgemäße niedermolekulare Verbindungen, in den Beispielen 3, 4 und 5 wurden erfindungsgemäße Mischungen aus nieder- und hochmolekularen Verbindungen eingesetzt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 101 25 158 A 1

Tabelle 2

Zusammensetzung der Emulsionen

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3
Verbbindung [Gew.-%]										
A	1,4	-	-	-	1,5	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₁ -Oxoalkoholethoxylat mit 5 [-CH ₂ -CH ₂ -O]-Einheiten	0,2	0,2	-	-	-	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Alkylphenol-ethoxylat	0,2	-	0,2	0,3	0,3	-	-	-	-	-
C	-	-	-	1,3	-	-	-	-	-	-
D	-	-	1,5	-	-	-	0,5	-	-	-
E	-	-	-	-	-	1,8	-	-	-	-
F	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
G	-	-	0,2	-	0,3	-	-	-	-	-
H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-
J	-	-	-	-	-	-	-	1,8	-	-
K	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-
L	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-
M	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	-
N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7
Diesel (EN 590)	76,3	76,0	76,1	76,2	76,0	76,5	76,2	76,0	76,1	76,1
Wasser	20	20	20	15	20	15	20	15	15	15
Methanol	-	-	-	2	-	3	-	-	-	-
Ethylenglykol	-	-	-	3	-	2	-	5	5	5
Biozid*	0,4	0,4	0,5	0,3	0,4	-	0,5	0,4	0,4	0,4
NH ₄ NO ₃	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

* Als Biozid wurde entweder Glyoxal oder Glutaraldehyd verwendet.

Beispiel 3

Untersuchungen zur Stabilität der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen

[0106] Die Größe der Wassertropfen wurde physikalisch per Laserbeugung (X3,2-Werte) mit einem Malvern Mastersizer 2000 der Firma Malvern Instruments GmbH bestimmt. Die Meßmethode ist beispielsweise beschrieben in Terence Allen, Particle Size Measurement, Volume 1, 5th Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands 1999. In Abhängigkeit von der tatsächlich vorliegenden Größenverteilung kommen neben der Laserlichtbeugung noch weitere Methoden wie z. B. die dynamische Lichtstreuung, Einzelpartikelzähler und Ultraschallextinktion in Frage.

[0107] Die Größe der Wassertropfen ist ein Maß für die Güte der Emulsion. Je kleiner die Tropfengröße, desto besser bzw. stabiler ist die Emulsion. Die entsprechenden Werte für die Tropfengröße (die X3,2-Werte) sind in Tabelle 3 zusam-

DE 101 25 158 A 1

mengestellt. Wie Tabelle 3 zu entnehmen ist, weisen die Emulsionen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als auch der erfindungsgemäßen Mischungen zum Teil deutlich kleinere Tropfengrößen auf als die Vergleichs-emulsionen. Daß die Tropfengröße wirklich ein Maß für die Stabilität der Emulsion bei Raumtemperatur ist, zeigt sich an den durch Lagerversuche ermittelten Werten für die Stabilität. Die Emulsionen mit größeren Tropfengrößen weisen auch eine schlechtere Lagerstabilität auf.

5

Tabelle 3

Tropfengröße und Stabilität der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3
Tropfengröße (X 3,2-Wert) [µm]	2,9	2,2	1,0	3,1	2,5	3,2	2,7	5,4	6,2	6,8
Lagertest (Raum-temperatur)* [% Emulsion]	86	>95	>95	91	89	79	77	61	58	49
Lagertest (70°C)** [% Emulsion]	91	100	100	89	93	80	82	73	75	69
Lagertest (-20°C)** [% Emulsion]	-	65	-	91	95	89	-	62	64	63

* 12 Wochen; ** 1 Woche

[0108] Die Stabilität der Emulsionen wurde in einem statischen Lagertest bei 20°C (12 Wochen lang) und zusätzlich unter wechselnden Temperaturen (-20°C und 70°C, jeweils 1 Woche lang) überprüft. Hierzu wurde die Emulsion in einen skalierten 100 ml-Standzyylinder gefüllt und nach den angegebenen Bedingungen auf ihre Güte hin optisch begutachtet.

35

[0109] Verglichen mit der Verwendung von Emulgatoren aus dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiele) ist unter Verwendung der erfindungsgemäßen Emulgatoren und deren Gemische eine zum Teil signifikante Verbesserung der Lagerstabilität zu beobachten. Die Beurteilung der Lagerversuche bei -20°C erfolgte anschließend bei Raumtemperatur. Die Emulsion gemäß Beispiel 2 ist nach dem Auftauen auch ohne Frostschutzzusatz (z. B. Monoethylenglykol) vergleichsweise homogen. Ansonsten erfolgte nach bzw. auch schon bei Erwärmung eine Phasenseparation, ein sogenanntes "Brechen" der Emulsion.

40

[0110] Ein Vergleich der Qualität der erfindungsgemäßen Emulsionen mit einer Emulsion nach der WO 00/15740 (Beispiel C-1, S. 34, Vergleichsbeispiel 2) beweist, daß eine Kombination einer niedermolekularen Komponente und einer höhermolekularen Komponente zu einer entsprechend verbrückten Verbindung zu einem signifikant schlechteren Emulgator führt als eine erfindungsgemäße Mischung der isolierten Verbindungen.

45

Beispiel 4

Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Rostschutz- und Verschleißschutzadditive

50

[0111] Ein 20 × 40 mm großes Eisenblech wird mit 40 µm Glasperlen gestrahlt und anschließend – in Anlehnung an ASTM D-665 – in die unter Beispiel 2 hergestellten Emulsionen getaucht und bei 40 ± 1°C für 24 Stunden gelagert. Nach 24 Stunden wird das Eisenblech auf Rostbildung hin untersucht. Hierbei bedeuten:

55

++: keine Rostbildung;

+0: geringfügiger Rostansatz;

-0: Rostbildung auf mehr als 25% der Fläche des Testblechs;

—: Rostbildung auf mehr als 50% des Testblechs.

60

[0112] Wie den Ergebnissen der Tabelle 4 zu entnehmen ist, konnte bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als korrosionsinhibierende Zusätze teilweise nur geringfügiger Rostansatz beobachtet werden. Im Gegensatz dazu trat bei Verwendung von C₁₃-Oxoalkohol-Ethoxylat auf mehr als 50% der Fläche des Testblechs Rostbildung auf.

65

DE 101 25 158 A 1

Beispiel 5

Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Kraftstoffen und deren Verschleißschutz-Verhalten

5

[0113] In einem unadditivierten Diesel-Kraftstoff (Miro, Karlsruhe) wurden jeweils die tabellarisch aufgeführten Verbindungen gelöst. Die Konzentration an Additiv im Dieselkraftstoff betrug 75 ppm. Die Beurteilung des Verschleißschutzverhaltens erfolgte per HFRR-Test (High Frequency Roller Rig Test), der gemäß ISO 12156-1 durchgeführt wurde. Die Länge der entstehenden Riefen wurde vermessen und als Maß für den Verschleiß herangezogen. Je kürzer die Riefen waren, desto besser war der Verschleißschutz des zugeführten Additivs. Zum Vergleich wurde unadditivierter Diesel-Kraftstoff verwendet. Wie Tabelle 4 zu entnehmen ist, schützten die erfindungsgemäßen Verbindungen vor Verschleiß.

10

10

15

Tabelle 4

15

20

25

30

Additiv	Länge der Riefen [µm]	Korrosion
Verbindung B	380	+0
Verbindung C	490	-0
Verbindung D	315	+0
Verbindung E	295	++
Verbindung F	320	++
Verbindung G	420	+0
Verbindung J	495	-0
unadditiviert	605	--

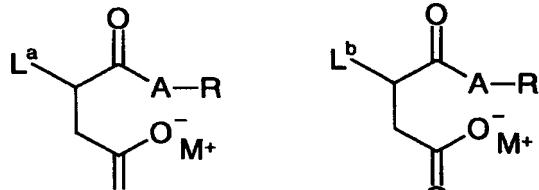
Patentansprüche

35

1. Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib)

40

45



(Ia)

(Ib)

wobei L^a für eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 steht, L^b für eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 steht,

-A- für $-O-$, $-N(H)-$ oder $-N(R^1)-$ steht,

M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂ oder NH₃⁺ und gegebenenfalls ein oder mehrere C(H)O-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre



enthält, und wobei in den NH₂- oder NH₃⁺-Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und R¹ für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂, NH₃⁺ oder C(H)O trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre



enthält, und wobei in den NH₂- oder NH₃⁺-Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) bzw. (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L^a für eine Polyisobutylenevlgruppe mit einem zah-

DE 101 25 158 A 1

lenmittleren Molekulargewicht M_n von 350 bis 950, insbesondere von 350 bis 650, und L^b für eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000 bis 12000, insbesondere von 2300 bis 5000, steht. 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß L^a und L^b für eine Polyisobutyleneylgruppe stehen, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweist. 4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß L^a und L^b für eine Polyisobutyleneylgruppe stehen, die zu mindestens 80 Gew.-% aus Isobutyleneinheiten aufgebaut ist.

5

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-% beträgt.

10

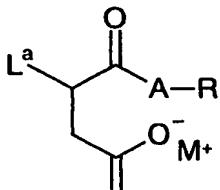
6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß A = -O- und R ein monovalenter Rest eines Oligomeren oder Polymeren von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid oder ein monovalenter Rest eines Blockcopolymeren von Ethylen- und Propylenoxid ist.

10

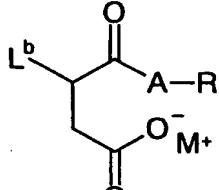
7. Mischung enthaltend

(a) höchstens 99 Gew.-%, bevorzugt von 98 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 97 bis 85 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia),

15



(Ia)



(Ib)

20

(b) mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ib),

30

wobei L^a eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 1000 und L^b eine Polyisobutyleneylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 2000 bis 20000 ist, -A- für -O-, -N(H)- oder -N(R¹)- steht,

30

M^+ für H⁺, ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH₄⁺ steht, wobei in NH₄⁺ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,

35

R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂ oder NH₃⁺ und gegebenenfalls ein oder mehrere C(H)O-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre



enthält, und wobei in den NH₂- oder NH₃⁺-Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

40

R¹ für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, NH₂, NH₃⁺ oder C(H)O trägt und gegebenenfalls nicht-benachbarte -O- und/oder -N(H)- und/oder tertiäre

45



enthält, und wobei in den NH₂- oder NH₃⁺-Gruppen ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können, und

50

der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 10 Gew.-% beträgt und an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 20 Gew.-% beträgt.

8. Mischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von A-R an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) mindestens 15 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.-%, und/oder an der Verbindung der allgemeinen Formel (Ib) mindestens 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, beträgt.

55

9. Mischung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß L^a und/oder L^b für eine Polyisobutyleneylgruppe stehen, die zu mindestens 80 Gew.-% aus Isobutyleneinheiten aufgebaut ist.

55

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und (Ib) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem Polyisobutylene mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid umgesetzt, das erhaltene Reaktionsprodukt mit Ethylenoxid, Propylenoxid, Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen, Polyolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, Kohlenhydraten oder Zuckern zur Reaktion gebracht und die vorhandene freie Carboxylgruppe gegebenenfalls mit NH₃, einem Amin oder einem (Erd)Alkalimetallsalz in das entsprechende Salz überführt wird.

60

11. Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 als oberflächenaktive Substanz, als Emulgator, als Verschleißschutzadditiv, als schmierfähigkeitsverbessernder oder korrosionsinhibierender Zusatz in Kraftstoffen, Schmierstoffen, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentraten oder als korrosionsinhibierender Zusatz in wasserhaltigen Flüssigkeiten.

65

DE 101 25 158 A 1

12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei die Verbindung und/oder die Mischung als Emulgator bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen, insbesondere von Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, oder als Tensid für industrielle und kosmetische Wasch- und Reinigungsformulierungen verwendet wird.

5 13. Kraftstoff, Schmierstoff, Kraftstoffadditivkonzentrat, Schmierstoffadditivkonzentrat und wasserhaltige Flüssigkeit enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, vorzugsweise Wasser-in-Kraftstoff-Emulsion enthaltend 60 bis 95 Gew.-% Kraftstoff, vorzugsweise Dieselkraftstoff, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 als Emulgator.

10 14. Wasch- und Reinigungsformulierung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9.

15 15. Emulsion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß neben einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) ein oder mehrere weitere Emulgatoren, vorzugsweise Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate oder Alkylphenolethoxylate, und/oder ein oder mehrere Biozide, bevorzugt NH₄NO₃ und/oder Glyoxal, besonders bevorzugt Glyoxal, vorhanden sind.

16. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach Anspruch 13 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweiligen Komponenten miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert werden, vorzugsweise in einer Mischdüse.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65